

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-268726

(43)Date of publication of application : 15.10.1996

(51)Int.Cl.

C03B 20/00

C01B 33/18

C03C 3/06

(21)Application number : 07-073016

(71)Applicant : NIKON CORP

(22)Date of filing : 30.03.1995

(72)Inventor : HIRAIWA HIROYUKI

## (54) QUARTZ GLASS CONTAINING DIMINISHED IMPURITY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a quartz glass free from double refraction due to residual stress in the glass and dispersion in refractive index due to the heat history.

CONSTITUTION: When columnar quartz glass stock is heated and held for a certain time to produce a strain-free state and then the temp. is dropped to obtain quartz glass, the amt. of impurities bonding directly to Si in the quartz glass stock is reduced to . 150ppm.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.01.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-268726

(43) 公開日 平成8年 (1996) 10月15日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 B 20/00			C 0 3 B 20/00	
C 0 1 B 33/18			C 0 1 B 33/18	Z
C 0 3 C 3/06			C 0 3 C 3/06	

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-73016

(22) 出願日 平成7年 (1995) 3月30日

(71) 出願人 000004112

株式会社ニコン

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号

(72) 発明者 平岩 弘之

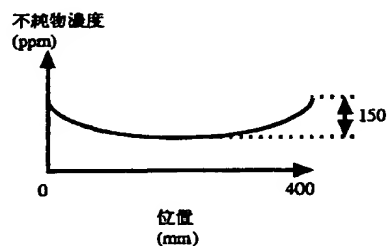
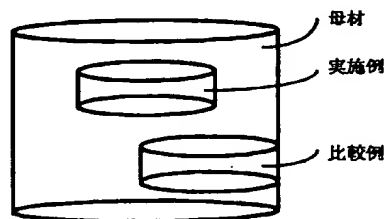
東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内

(54) 【発明の名称】 不純物の低減された石英ガラス

(57) 【要約】

【目的】 ガラス内部の残留応力による複屈折や熱履歴による屈折率のばらつきがない石英ガラスを提供する。

【構成】 円柱状の石英ガラス素材を加熱して一定時間保持し、無歪状態にしてから降温して得られる石英ガラスにおいて、石英ガラス素材のS iに直接結合した不純物成分を150ppm以下とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】円柱状の石英ガラス素材を加熱して一定時間保持し、無歪状態にしてから降温して得られる石英ガラスにおいて、該石英ガラス素材は、Siに直接結合した不純物成分の分布が150ppm以下であることを特徴とする石英ガラス。

【請求項2】前記不純物成分は、OH、H、及びハロゲンから選ばれた1以上の元素であることを特徴とする請求項1の石英ガラス。

【請求項3】得られる石英ガラスの複屈折量が2.0nm/cm以下であることを特徴とする請求項1に記載の石英ガラス。

【請求項4】円柱状の石英ガラス素材を加熱して一定時間保持し、無歪状態にしてから降温して得られる石英ガラスにおいて、該石英ガラス素材は、Siに直接結合した不純物成分の分布が中央対称であることを特徴とする石英ガラス。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、石英ガラスに関するものである。

【0002】

【従来技術】ガラスの徐冷（アニール）操作は古くから行われている操作であり、一般的にガラスの製造工程の最後に行われる。徐冷操作によって、ガラス本来の物理的性質、例えば屈折率、比重、機械的性質が変化する。このため、徐冷操作は、それ以前の製造工程において生じたガラス内部の残留応力による複屈折の除去や熱履歴による屈折率のばらつきを防ぐことを目的として行われる。

【0003】従来の徐冷操作は、それ以前の製造工程において割れない程度に急冷されたガラスを再度、転移温度と呼ばれる温度付近に加熱して一定時間保持し、無歪状態にしてから、ガラス表面と内部の温度差をできるだけ小さくするように、保持温度からガラスがほぼ固化するまでの温度域をゆっくりした速度で降温するという方法であった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、ガラスはさまざまな用途に用いられるが、その中でも光学特性、つまり物理的性質に優れたガラスが要求されているのが光学用ガラスの分野である。例えば、レンズとして像の伝達に用いられる光学ガラスは、ガラス内部の残留応力による複屈折や熱履歴による屈折率のばらつきがないことが好ましい。

【0005】しかしながら、従来の製造方法においては、製造工程における物理的性質を均一なものにするための徐冷操作を行っても、徐冷操作後のガラス中の残留応力が十分取り除かれない場合があった。また、徐冷操作後のガラス中の残留応力が、平均値では徐冷操作前に

比べて小さくなくても、降温の際のガラスの周囲の温度分布が原因でガラス内部の場所により応力値が不規則に異なるという問題があった。

【0006】この残留応力の不規則な分布に起因して、徐冷操作後のガラスの屈折率は不規則な分布を持つ。そして、このような光学ガラスをレンズとして用いた場合、ガラスの異なった場所に入射した光は不規則な方向に屈折し、レンズによる像の再現が正確にできないという問題があった。また、光学ガラスを反射鏡として用いる場合では、ガラス内に残留応力の不規則な分布があると、反射鏡を長期間使用しているうちに反射面の形状が徐々に不規則に変化していき、光が使用当初とは異なった方向に不規則に反射し、像の再現が正確にできないという問題があった。

【0007】本発明の目的は、上記のような問題を解決し、光学特性に優れた石英ガラスを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】前述したように、徐冷を行う場合、加熱後一定時間保持し、無歪状態にしてからゆっくり降温していく。この際ガラスは周囲から冷却されていくため、温度勾配が発生しその結果、残留応力が発生する。したがって、降温速度をより遅くすることにより残留応力を減少させてきた。

【0009】しかし、石英ガラスの場合は、降温速度を遅くしても一定値以下に残留応力が減少しないものがあった。そこで、本発明者らは、さまざまな考察の結果、このような石英ガラス内部に存在する組成分布に起因する膨張率分布が、このような問題の原因であることを見

【0010】よって、本発明は、「円柱状の石英ガラス素材を加熱して一定時間保持し、無歪状態にしてから降温して得られる石英ガラスにおいて、該石英ガラス素材は、Siに直接結合した不純物成分の分布が150ppm以下であることを特徴とする石英ガラス」（請求項1）を提供する。Siに直接結合する不純物成分としては、OH、H、あるいはCl、Fなどのハロゲンである。これらは、ネットワーク構造を切断し、Siと結合している。

【0011】さらに、本発明者らは、残留応力が回転対称に分布しているガラスであれば、それに起因する屈折率分布があってもレンズ等に用いる際の光学特性を低下させないことを見出した。光学ガラスはレンズとして使われる場合がほとんどで、レンズは回転対称な形状をしており、光束の屈折は回転対称になるように行われる。従って、屈折率を回転対称にすれば、レンズ本来の機能を妨げないのである。なお、これらの場合、光束は中空状であっても差し支えない。

【0012】よって、本発明は、「円柱状の石英ガラス

素材を加熱して一定時間保持し、無歪状態にしてから降温して得られる石英ガラスにおいて、該石英ガラス素材は、Siに直接結合した不純物成分の分布が中央対称であることを特徴とする石英ガラス」(請求項4)を提供するものである。ここで、回転対称とは、数学的な意味での厳密な回転対称のみをさすものではない。本発明における回転対称な屈折率分布とは、例えば、等屈折率曲線の真円度が1/5以内に収まるものであって、真円度とは該曲線に内接・外接する2つの同心円のうち、半径差の最小となる2円の半径差と2円の平均半径の比をいう。

#### 【0013】

【作用】徐冷操作の際のガラスの加熱は、転移温度と呼ばれる温度付近まで加熱して、一定時間保持するものである。これにより、ガラスを無歪状態にする。一般に、保持温度が高いほど保持時間は短くなるが、保持温度が高すぎるとガラスはその形状を保つことができなくなり、保持時間が長すぎると生産性が低下する。また、ガラスによってその転移温度が異なる点を考慮して、多成分ガラスでは400~700℃、石英ガラスでは1000~1200℃程度まで加熱し、1~48時間程度保持するのが適当である。

【0014】また、降温速度を遅くすれば屈折率差は小さくなるが、生産性が低下する。従って、ガラスの形状(径、厚み等)によって異なるが、降温速度は大体0.001~1℃/min程度に設定する。屈折率の変化がおこらなくなる程度まで徐冷した後、降温速度を早めることにより、生産性が向上する。しかし、石英ガラス内部に組成分布が存在すると、ガラス内部の位置による膨張率差が生じる。膨張率が均一でない限り、いくら降温速度を遅くしても応力が残留してしまう。これは、膨張率の異なる物体を張り合わせた場合、温度変化速度には依存せず、温度変化量に応じた応力が残留することが避けられないことと同様の現象である。

【0015】石英ガラスが、完全なSiO<sub>2</sub>単一成分であるならば、このような現象は生じない。しかし、実際の石英ガラスはOH、H、Cl、F、あるいは、遷移金属などの多くの不純物を含んでいる。例えばダイレクト法により合成された石英ガラスは、OHが約1000ppm含有されている。理想的な石英ガラスはSiO<sub>2</sub>四面体の頂点結合構造を持つが、これらの不純物はSi-O結合を切り、Siと直接結合していると考えられる。

【0016】このような不純物と膨張率は、密接な関係を持っている。石英ガラスは、多成分ガラスと比較して、膨張率がおおよそ一桁小さい。これは、上記の構造の中で、Si-O結合同士の角度が変化することにより膨張を吸収するためと考えられる。したがって、不純物により結合が切られて行くと、徐々に多成分ガラスに近づき、膨張率が増加していくと考えられる。

【0017】微少な残留応力であっても精密な光学系に

においては、光学性能に与える影響が大きいことを考慮すると、微量の不純物による膨張率変化であっても、重大な影響を与えることになる。これらの不純物がガラス内で均一に含有されているか、分布を持つとしても100ppm以下の範囲であれば、徐冷条件を十分考慮することにより、残留応力を無くすることが可能になる。

【0018】あるいは、この不純物の分布を回転対称とすることにより、回転対称な残留応力分布を有するガラスを得ることができる。残留応力により生ずる複屈折は、光路差を生じさせるので、屈折率分布と同様に光学性能を劣化させる。本発明の石英ガラスであれば、光学用として用いる場合でもその光学性能を低下させない。

【0019】石英ガラス内の屈折率分布が回転対称であってかつ、その最大屈折率差が例えば $\Delta n = 10 \times 10^{-6}$ 以内であると光学系の球面収差が小さくなる。さらに、球面収差に注目してみれば、ガラスの周辺部の屈折率が中央部より低いような屈折率分布を示すガラスの方が球面収差に対して有利である。同様のことが、複屈折分布及び複屈折量について言える。本発明の石英ガラスであれば、複屈折量が2.0nm/cm以下のものが得られ、このような石英ガラスは精密な光学系に用いる場合、特に適している。

【0020】この点について、さらに説明する。複屈折とは、一つの入射光が光学的異方体を通過したとき二つの屈折光が得られる現象である。この時、物質中を伝搬する方向によって位相速度の異なる光を異常光線、方向によらず位相速度が一定の光を常光線と定義される。この常光と異常光との位相差が、複屈折量(nm/cm、歪と呼ばれることもある)であり、残留応力に比例した値になる。

【0021】これに対し、良く用いられる屈折率の均質性は、ガラス内部の位置による屈折率差により生じる位相差を示したものである。したがって、屈折率分布と複屈折は、ともに光学性能に影響を与える。光リソグラフィ装置のような精密な光学系においては、屈折率の均質性を向上させることに加え、複屈折を減少させることが、光学系の解像度に対し重要である。

【0022】屈折率の均質性は、光リソグラフィ装置では $2 \times 10^{-6}$ 以下が要求される。これを複屈折による位相差として、50mmの透過波面を仮定して換算すると、 $2 \times 10^{-6}$ は20nm/cmに相当する。一方、屈折率分布と複屈折をもつ光学部材を複数枚組み合わせる光学系を組むことを考えると、屈折率分布は光学部材ごとに様々な形状を持つので、各部材相互の屈折率分布の組み合わせにより影響が打ち消されることが期待できる。しかしながら、複屈折は全ての光学部材において類似した凹形状を持つため、各部材の影響が積算されてしまう。このため、高い解像度を得るためには、各部材の複屈折は、屈折率分布に対応する20nm/cmよりはるかに小さな値が必要となる。

【0023】これらの考察を元に、屈折率分布および複屈折を仮定して光学シミュレーションを行ったところ、複屈折量は $2\text{mn/cm}$ 以下にすれば所望の光学性能が得られるという結果が得られた。さらに、徐冷操作の際にガラスを回転させることにより、回転中心より等距離にある点は同一の熱履歴を受け、残留応力は回転対称に分布し、これによりガラスの物理的性質も回転対称に分布するので、さらに望ましい。

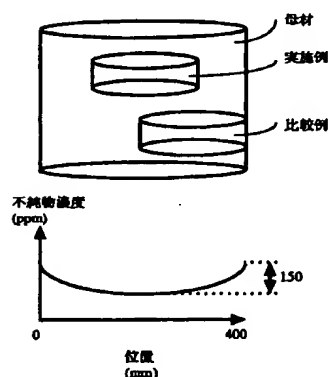
【0024】降温のときの回転数は、 $1\sim 60\text{rpm}$ 程度が適当である。本発明により提供されるガラスは、その形状について限定されるものではないが、一般の徐冷（アニール）炉には温度分布があり、大口径のガラスほどその影響を強く受けることを考慮すれば、大口径のガラスに対してより有効であることがわかる。

【0025】

【実施例】ダイレクト法により、径 $400\text{mm}\phi$ 、厚さ $150\text{mm}$ の石英ガラス母材を合成した。図1に示すように、母材は回転対称な不純物濃度分布を持ち、中央では $1150\text{ppm}$ 、端では $1300\text{ppm}$ を含有していた。本実施例では、径 $400\phi$ 、厚さ $150\text{mm}$ の石英ガラス母材の中央部から、比較例

【0026】これらの実施例、及び比較例の石英ガラス素材の徐冷したものそれぞれの複屈折分布を測定した。また、OH濃度の測定は $1.38\mu\text{m}$ の吸収により測定した。Cl濃度は放射化分析により測定した。Si

【図1】



-FおよびSi-Hはレーザーラマン分光光度計により測定した。

【0027】図2は実施例および比較例のガラスの複屈折分布である。自動複屈折測定装置により、不純物濃度分布が最も大きくなる直径方向で、直線状に複屈折を測定した結果である。同じ曲線上の点は同じ複屈折を持っており、異なる曲線上の点は異なる複屈折をもつ。図より明かなように、実施例では中央対称であり、複屈折量も $1.0\text{nm/cm}$ （端から5%の位置での最大値）と小さい。

比較例では複屈折分布は非対称であり複屈折量も $3.8\text{nm/cm}$ と大きかった。

【0028】

【発明の効果】本発明によれば、複屈折量が少なく、回転対称に分布した石英ガラスが得られる。従って、石英ガラスの物理的性質も均質且つ回転対称になり、光学特性に優れた石英ガラスを提供することができる。また、従来の徐冷操作では、石英ガラス内の残留応力をなくすために徐冷操作に長時間を要したが、本発明においては、その時間を短縮することが可能となり、生産性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例および比較例の不純物濃度分布を示した図である。

【図2】 本発明の実施例および比較例の複屈折分布図である。

【図2】

